

**Chip card for use as a check, electronic travel, phone or car park card and for access controls or pay-TV etc**

**Patent number:** DE19822024  
**Publication date:** 1999-11-18  
**Inventor:** MANERO JAVIER [DE]  
**Applicant:** AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]  
**Classification:**  
- **international:** G06K19/067; H01L51/30; H01L31/0256; C09K19/34;  
C09K19/40; C09K19/42  
- **european:** C09K19/02C; C09K19/34; C09K19/42; G06K19/077;  
H01L51/20C4B  
**Application number:** DE19981022024 19980515  
**Priority number(s):** DE19981022024 19980515

**Abstract of DE19822024**

Chip cards with a liquid crystal (LC) display, containing a flat photovoltaic cell as a self-sufficient source of energy.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 22 024 A 1**

②1 Aktenzeichen: 198 22 024.3  
②2 Anmeldetag: 15. 5. 98  
④3 Offenlegungstag: 18. 11. 99

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 06 K 19/067**  
H 01 L 51/30  
H 01 L 31/0256  
C 09 K 19/34  
C 09 K 19/40  
C 09 K 19/42

DE 198 22 024 A 1

⑦1 Anmelder:  
Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,  
65929 Frankfurt, DE

⑦4 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦2 Erfinder:  
Manero, Javier, Dr., 65835 Liederbach, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Chipkarte mit Anzeigevorrichtung und autarker Energieversorgung

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Chipkarte mit einem Flüssigkeitsdisplay und zu dessen autarker Energieversorgung eine flächige photovoltaische Zelle. Vorzugsweise ist die photovoltaische Zelle eine farbstoffsensibilisierte elektrochemische photovoltaische Zelle mit einer Ladungstransportschicht, die ein Lochleitermaterial enthält. Besonders bevorzugt werden als Lochleitermaterial eine oder mehrere Spiro- oder Hetero-Spiroverbindungen, insbesondere Spirobifluorene, eingesetzt.

DE 198 22 024 A 1

## Beschreibung

Unter einer Chipkarte versteht man eine Karte, üblicherweise aus Kunststoff und im Kreditkartenformat, versehen mit einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese- und/oder Schreibsystem. Eine Smartcard ist eine Chipkarte, die Mittel zur Kontrolle des Zugriffs auf die auf der Karte gespeicherten Informationen enthält. Beispielsweise kann dieses Mittel ein integrierter Schaltkreis sein, durch den kontrolliert wird, wer die gespeicherten Informationen zu welchem Zweck verwendet. Dadurch kann die Datensicherheit erhöht werden.

Chipkarten beziehungsweise Smartcards sind, beispielsweise als Telefon- oder Kreditkarten, "Medicards", "Cashcards" und als Ausweise für Zugangskontrollen, bereits in vielfältigem Einsatz. Für die nahe Zukunft erwartet man ein weiteres Vordringen dieser Technologien in Bereiche wie den Ersatz von Bargeld durch die elektronische Brieftasche, die Verwendung als Fahrkarte oder für Pay-TV.

Wünschenswert für Chipkarten ist eine sichtbare elektronische Anzeige (Display) auf der Karte, die Informationen, beispielsweise über Füllstände und Restbeträge, oder Datumsangaben, liefert. Vorgeschlagen worden ist die Benutzung von bistabilen Anzeigen, wie oberflächenstabilisierte ferroelektrische Flüssigkristalldisplays (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Displays, SSFLCD) und bistabil nematische Anzeigen (siehe E. Lüder et al. 1997. International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109 bis 112) sowie oberflächen- oder polymerstabilisierte cholesterische Texturen (SSCT beziehungsweise PSCT). Nachteilig ist, daß die dargestellte Information nicht ohne eine externe Energiequelle verändert werden kann, was eine Minderung der Anwendungsbreite z. B. von Smartcards darstellt. Weder die Dicke noch die Herstellkosten einer Karte erlauben jedoch den Einbau einer Batterie. Es besteht daher ein hoher Bedarf an einer alternativen autarken Energieversorgung, um die Chipkarte von der externen Energieversorgung, beispielsweise durch ein Schreib/Lesegerät, zur Aktualisierung der dargestellten Information unabhängig zu machen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Chipkarte mit Anzeigevorrichtung und autarker Energieversorgung, welche die kontinuierliche Anzeige von sich verändernden Informationen ermöglicht, bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Chipkarte, enthaltend ein Flüssigkristalldisplay und zu dessen autarker Energieversorgung eine flächige photovoltaische Zelle.

Es wurde gefunden, daß durch den Einsatz einer photovoltaischen Zelle auf der Chipkarte genug Energie bereitgestellt werden kann, damit bistabile Anzeigen kontinuierlich betrieben werden können. Ferner ermöglicht die autarke Energieversorgung durch eine photovoltaische Zelle auch den Betrieb von nicht-bistabilen Anzeigen, wie TFT- (Thin Film Transistor)-Anzeigen und lichtemittierende Anzeigen, z. B. LED-Anzeigen.

Unter einer photovoltaischen Zelle versteht man ein Bauelement, in dem Licht direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Es enthält neben zwei Elektroden mindestens eine lichtabsorbierende Schicht und eine Ladungstransportschicht. Handelt es sich beim Licht um Sonnenlicht, so spricht man von einer Solarzelle. Die heute noch überwiegend verwendeten Solarzellen enthalten üblicherweise als lichtabsorbierende Schicht ein Halbleitermaterial, in den meisten Fällen Silicium, das für diese Anwendung allerdings höchsten Ansprüchen an die Reinheit und Qualität der Verarbeitung genügen muß. Dadurch sind derartige Solarzellen teuer.

Bevorzugt wird daher als photovoltaische Zelle eine farbstoffsensibilisierte elektrochemische photovoltaische Zelle eingesetzt. Eine farbstoffsensibilisierte photovoltaische Zelle verwendet als Halbleiter ein Material mit sehr großer Bandlücke, wie Titandioxid. Ein solcher Halbleiter absorbiert das Sonnenlicht nur wenig, hierfür wird auf den Halbleiter ein Farbstoff (Chromophor) aufgetragen. Wird in einem Farbstoffmolekül ein Photon absorbiert, so bewirkt dieses die Anregung eines Elektrons in den niedrigsten unbesetzten Molekülzustand. Aus diesem kann es dann in das Leitungsband des Halbleiters injiziert werden. Der Halbleiter dient also überwiegend dem Transport von Elektronen. Hierfür ist keine besondere Reinheit und Perfektion des Materials notwendig. Es kann z. B. aus einer Pulversuspension einfach auf elektrisch leitfähiges Glas gestrichen werden.

Besonders bevorzugte Chipkarten enthalten eine photovoltaische Zelle, welche eine Ladungstransportschicht, die ein Lochleitermaterial enthält, aufweist. Solche photovoltaischen Zellen haben den Vorteil, daß sie keinen flüssigen Elektrolyten enthalten. Dadurch genügen sie eher den Anforderungen an das Eigenschaftsprofil von Chipkarten, insbesondere den Anforderungen an Druck- und Stoßfestigkeit und Biegsamkeit.

Bei dem Ladungstransport zwischen Halbleiter/Chromophor-Schicht und Gegenelektrode durch eine Elektrolytlösung tritt ferner das Problem auf, daß das Elektron durch die Diffusion von Ionen an den Farbstoff zurückgeführt werden muß. Dadurch kommen nur Redoxsysteme in Frage, die klein genug sind, um in die Poren der nanoporösen Metalloxid-Halbleiterschicht einzudringen. Selbst bei dem bisher besten Redox-System,  $I_2/I_3^-$  gehen ungefähr 40% der theoretisch zur Verfügung stehenden Energie als Wärme verloren, und der Wirkungsgrad die Energiekonversion ist auf ca. 10% im Sonnenlicht begrenzt. Durch die Verwendung des Lochleitermaterials anstelle des Elektrolyten ist der Ladungstransport nicht mehr durch die Diffusion der Ionen begrenzt. Zusätzlich können die relevanten Energieniveaus der Schicht so angepaßt werden, daß der Wirkungsgrad für Sonnenlicht auf  $\geq 18\%$  verbessert werden kann.

Als Lochmaterial im Sinne der Erfindung gilt ein Material, das eine positive Ladung leiten kann, die durch das Fehlen eines Elektrons zustande kommt, wobei Massentransport und Ladungstransport entkoppelt sind.

Allgemein eignen sich elektronenreiche, vorzugsweise organische Verbindungen, die, vorzugsweise reversibel, oxidierbar sind. Es wird allgemein angenommen, daß der Ladungstransport in einem organischen Lochleitermaterial über die Bildung von Radikalkationen erfolgt.

Das Oxidationspotential ist dabei in weiten Bereichen variabel und kann an die spezifischen Energieniveaus des Halbleiters oder Sensibilisators angepaßt werden. Es liegt vorzugsweise zwischen dem Energieniveau des Grundzustands und 700, vorzugsweise 400, besonders bevorzugt 300 mV oberhalb des Grundzustands.

Bevorzugt sind Lochleitermaterialien, bei denen kein Massentransport stattfindet, beziehungsweise bei denen Ladungs- und Massentransport völlig entkoppelt sind.

Weiterhin bevorzugt sind feste, insbesondere amorphe Lochleitermaterialien.

Dabei ist es im Sinne der Erfindung bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Lochleitorschicht amorph präparierbar ist, d. h. im amorphen Zustand in der erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle aufgebracht wird.

Der Ausdruck "amorph" dient zur Zustandsbeschreibung von Festkörpern, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Anders als in einem Kristall, bei dem zwischen den Atomen eine Nahordnung (d. h. konstante Abstände zu nächsten Nachbaratomen) und eine Fernordnung (regelmäßiges Wiederholen eines Basissgitters) existieren, liegt im amorphen Zustand nur eine Nahordnung vor. Der amorphe Stoff besitzt keine physikalisch ausgezeichnete Richtung; er ist isotrop. Alle amorphen Stoffe streben unterschiedlich stark den energetisch günstigen kristallinen Zustand an. Bei Beugung von Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen zeigen sich beim amorphen Festkörper keine scharfen Interferenzringe, wie bei einem Kristall, sondern nur diffuse Interferenzringe bei kleinen Beugungswinkeln (Halos).

Der amorphe Zustand ist somit klar von kristallinen, flüssigen oder auch flüssigkristallinen Zuständen unterschieden.

Besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, sowie Lochleitermaterialien, die schmelzbar sind. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Cyclohexanon, Toluol, Tetrahydrofuran, Anisol, Cresol, Xylol, Methylactat, Methylenchlorid, Hexan oder andere aliphatische, aromatische oder alkoholische Lösungsmittel. Es reicht für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Lochleitorschicht aus, wenn das Lochleitermaterial in einem organischen Lösungsmittel löslich ist oder schmelzbar ist. Löslich im Sinne der Erfindung bedeutet dabei eine Löslichkeit von mindestens 1,0 g/l bei 25°C in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel, vorzugsweise in einem der oben aufgeführten Lösungsmittel.

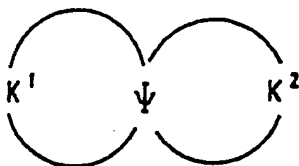
Weiterhin besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die anhand ihrer Größe in die Poren einer rauen Halbleiterschicht eindiffundieren können.

Dazu ist es bevorzugt, daß die Moleküle der Lochtransportschicht eine vergleichbare molekulare Dimension wie die, gegebenenfalls verwendeten, Moleküle eines Sensibilisators aufweisen, damit die Lochleitermoleküle in engen Kontakt mit den in den Poren der Halbleiteroberfläche sitzenden Sensibilisatormolekülen kommen können. Besonders bevorzugt sind die Lochleitermoleküle weniger als den Faktor 20, ganz besonders bevorzugt 10, größer als entsprechende Sensibilisatormoleküle. Ganz besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, bei denen der Spannungsverlust über die Lochleitorschicht bei Bestrahlung mit Sonnenlicht < 500 mV, vorzugsweise < 50 mV, besonders bevorzugt < 20 mV ist.

Die Lochleitorschicht weist im allgemeinen eine Dicke von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 µm auf.

Die Ladungsträgbeweglichkeit des Lochleitermaterials beträgt vorzugsweise mindestens  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs, insbesondere  $10^{-3}$  bis 10 cm<sup>2</sup>/Vs.

Als Lochleitermaterialien bevorzugt sind Spiro- und Heterospiroverbindungen der Formel



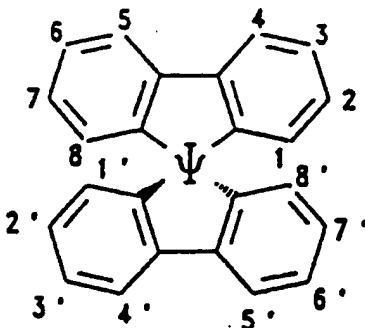
wobei

ψ C, Si, Ge oder Sn, vorzugsweise C, Si oder Ge, besonders bevorzugt C oder Si und insbesondere C und

K¹ und K² unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten.

Spiroverbindungen sind Verbindungen, in denen zwei Ringsysteme durch ein einziges, vierbindiges Atom verknüpft sind. Dieses Atom wird als Spiroatom bezeichnet, wie im Handbook of Chemistry and Physics 62<sup>nd</sup> Ed. (1981-2), CRC Press, S. C-23 bis C-25 ausgeführt ist. Der Begriff Spiroverbindung bedeutet im Sinne der Erfindung monomere und polymere Carbospiro- und Heterospiroverbindungen.

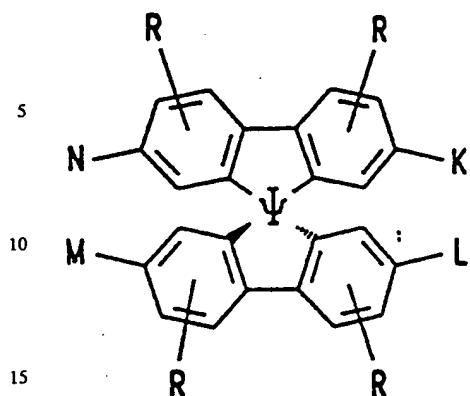
Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel



wobei

ψ die oben angegebenen Bedeutungen hat und wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können.

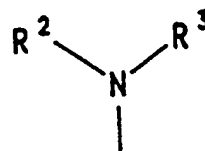
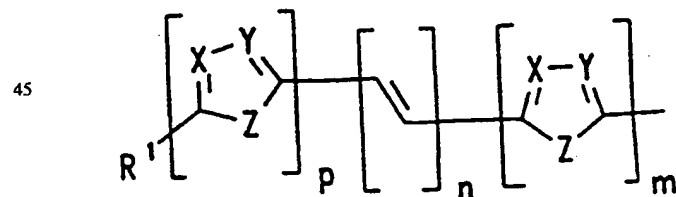
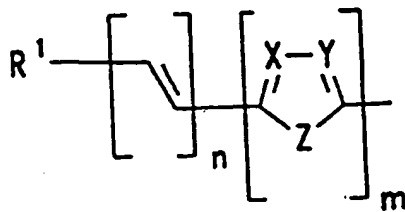
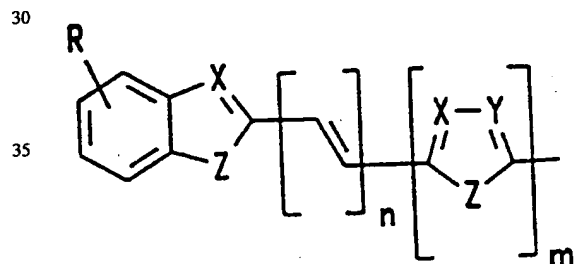
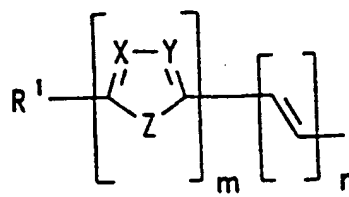
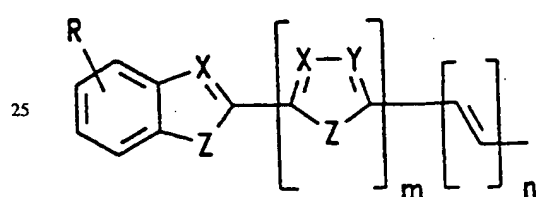
Besonders bevorzugt sind Spirobifluorenderivate der Formel (I)



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

ψ ist C, Si, Ge oder Sn, vorzugsweise C, Si, Ge, besonders bevorzugt C, Si, insbesondere C,  
 20 K, L, M, N sind gleich oder verschieden und bedeuten eine Gruppe der Formeln



R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, N haben oder ist Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Carboalkoxygruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -Ar oder -O-Ar;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann;

m, n, p sind jeweils unabhängig 0, 1, 2 oder 3;

X, Y sind jeweils unabhängig = CR- oder = N-;

Z ist -O-, -S-, -NR-, -CRR-, -CH=CH-, -CH=N-;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar oder 3-Methylphenyl.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in der WO 97/10617 beschrieben.

Bevorzugte Chipkarten enthalten eine photovoltaische Zelle, die aufgebaut ist aus

- einem leitenden, lichtdurchlässigen Träger (11),
- einer auf dem Träger (11) aufgetragenen Schicht (12) aus einem nanoporösen Metalloxid-Halbleiter mit einer Bandlücke von mindestens 3 eV,
- einer auf der Halbleiterschicht (12) aufgetragenen Chromophorschicht (13),
- einer auf der Chromophorschicht (13) aufgetragenen Ladungstransportschicht (14), enthaltend ein Lochleitmaterial,

- einer auf die Ladungstransportschicht (14) aufgetragenen Gegenelektrode (15), und
- gegebenenfalls die photovoltaische Zelle nach oben und unten begrenzenden Schichten (16) und (17) aus einem elektrisch isolierenden Material.

Die Bezugszeichen beziehen sich auf die in Fig. 1 dargestellte bevorzugte Ausführungsform der in den erfindungsgemäßen Chipkarten eingesetzten photovoltaischen Zellen.

Auf einem leitenden Träger 11, der als Elektrode beziehungsweise Kontakt dienen kann und beispielsweise aus einem Metall oder Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht, ist als lichtabsorbierende Schicht ein Halbleiter 12 aufgebracht, der vorzugsweise eine Oberfläche mit einem Rauheitsfaktor  $> 1$  hat.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zelle auf der Oberfläche des Halbleiters einen Chromophor, hier als Chromophorschicht 13 dargestellt. Die Bezeichnung "lichtabsorbierende Schicht" umfaßt im Sinne der Erfindung sowohl eine Halbleiterschicht als auch eine Kombination Halbleiter/Chromophor, auch wenn die eigentliche Absorption in diesem Fall nahezu ausschließlich durch den Chromophor erfolgt. Daran schließt sich die Ladungstransportschicht 14 an, die ein Lochleitermaterial enthält. Sie wird auf der einen Seite durch die Gegenelektrode 15 begrenzt, die beispielsweise aus einem leitfähigen Glas, leitfähig beschichtetem Kunststoff, aus Metall oder einem anderen leitfähigen, vorzugsweise lichtdurchlässigen, Material bestehen kann. Die Zelle 1 ist vorzugsweise oben und unten durch je eine isolierende Schicht 16 beziehungsweise 17 abgeschlossen. Sie kann einen, in der Figur nicht gezeigten, seitlichen Abschluß enthalten, beispielsweise einen Rahmen aus einem elektrisch isolierenden Material, wie Kunststoff oder Glas. Durch die Verwendung eines Lochleitermaterials anstelle des flüssigen Elektrolyten ist ein derartiger seitlicher Rahmen aber nicht grundsätzlich notwendig. Zumindest eine Seite der Zelle muß für das in elektrische Energie umzuwandelnde Licht durchlässig sein, so daß dieses zu dem Chromophor beziehungsweise dem Halbleiter gelangen kann.

Die Zelle enthält darüber hinaus Vorrichtungen zur Abnahme des von der Zelle erzeugten elektrischen Stroms.

Die in den erfindungsgemäßen Chipkarten eingesetzten photovoltaischen Zellen enthalten als lichtabsorbierende Schicht vorzugsweise einen Halbleiter, der eine sehr große Bandlücke, von besonders bevorzugt mindestens 3,0 Volt, aufweist.

Damit eignen sich vorzugsweise Metalloxid-Halbleiter, insbesondere die Oxide der Übergangsmetalle, sowie der Elemente der dritten Hauptgruppe und der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (des periodischen Systems der Elemente) von Titan, Zirkon, Hafnium, Strontium, Zink, Indium, Yttrium, Lanthan, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, aber auch Oxide von Zink, Eisen, Nickel oder Silber, Perovskite wie  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , oder Oxide von anderen Metallen der zweiten und dritten Hauptgruppe oder Mischoxide oder Oxidgemische dieser Metalle. Es kann aber auch jedes andere Metalloxid mit Halbleitereigenschaften und großem Energieabstand (Bandlücke) zwischen Valenzband und Leitungsband verwendet werden. Besonders bevorzugt als Halbleitermaterial ist Titandioxid. Der Halbleiter weist vorzugsweise einen Rauheitsfaktor von größer als 1, besonders bevorzugt von größer als 20, ganz besonders von größer als 150 auf. Der Rauheitsfaktor ist definiert als das Verhältnis einer wirklichen/effektiven Oberfläche zur Fläche der Projektion dieser Oberfläche eines Körpers, in diesem Fall also der Oberfläche des Halbleiters. Der Rauheitsfaktor ist z. B. in F. Kohlrusch, Praktische Physik, Band 1, S. 397 (Stuttgart: B. G. Teubner, 1985) beschrieben.

Die Empfindlichkeit, d. h. die photoelektronische Ausbeute für sichtbares Licht, also auch für Sonnenlicht, kann erhöht werden, indem auf der Oberfläche des Halbleiters sogenannte Chromophore, auch Sensibilatoren oder Dyes genannt, als Ladungsträger chemisch an- oder eingelagert (chemisorbiert) werden. Die beiden Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträger-Trennung sind bei diesen photoelektronischen Systemen getrennt. Die Lichtabsorption wird vom Chromophor im Oberflächenbereich übernommen, und die Trennung der Ladungsträger erfolgt an der Grenzschicht Halbleiter/Chromophor.

Verschiedene Chromophore haben unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten. Die Wahl des Chromophors kann somit der spektralen Zusammensetzung des Lichts der Lichtquelle angepaßt werden, um die Ausbeute möglichst zu vergrößern. Als Chromophore, d. h. Sensibilisatoren, eignen sich insbesondere die Komplexe von Übergangsmetallen vom Typ Metall ( $L_3$ ), Metall ( $L_2$ ) von Ruthenium und Osmium (z. B. Ruthenium-tris-(2,2')-bipyridyl-(4,4')-dicarboxylate), Ruthenium-cis-diaqua-bipyridyl-Komplexe, wie Ruthenium-cis-diaqua-bis-(2,2')-bipyridyl-(4,4')-dicarboxylate sowie Porphyrine (z. B. Zink-tetra-(4-carboxyphenyl)-porphyrin) und Cyanide (z. B. Eisenhexacyanid-Komplexe) und Phthalocyanine.

Die Chromophore können im Bereich der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters chemisorbiert, adsorbiert oder sonstwie fest angelagert sein. Günstige Resultate wurden beispielsweise mit Chromophoren erzielt, die mit Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Liganden an die Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters gebunden sind.

Als Elektrode 15 eignen sich stabile, metallisch leitende Substanzen, z. B. Au, Ag, Pt, Cu, oder andere Metalle. Es können aber auch für einige Anwendungen vorzugsweise lichtdurchlässige leitfähige Substanzen, wie dotierte Metalloxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid, Sb-dotiertes Zinnoxid oder Aldotiertes Zinkoxid verwendet werden. Dabei kann die Austrittsarbeit des verwendeten Elektrodenmaterials vorzugsweise an das Ionisationspotential des verwendeten Lochleitermaterials angepaßt werden.

Verfahren zum Herstellen von polykristallinen Metalloxid-Halbleiterschichten, besonders bevorzugte Chromophore sowie Verfahren zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Chipkarten eingesetzten photovoltaischen Zellen sind in der WO 97/10617 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Chipkarte enthält ein Flüssigkristalldisplay. Flüssigkristalldisplays, insbesondere SSFLCDs sind bereits als Computerdisplays im Einsatz. Die Verwendung in Chipkarten erfordert jedoch ein besonderes Eigenschaftsprofil, das beispielsweise nach ISO 7816 neben der optischen Speicherfähigkeit Druck- und Stoßfestigkeit, Biegsamkeit, eine niedrige Adressierspannung, Lesbarkeit bei Tageslicht und besonders geringe Dicke und Gewicht umfaßt.

Das in den erfindungsgemäßen Chipkarten eingesetzte Display kann bei Spannungen von im allgemeinen  $\leq 15$  V, bevorzugt  $\leq 5$  V geschaltet werden, ist in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen wie Druck, Biegung, Deformation oder thermischer Beanspruchung. Der Arbeitstemperaturbereich beträgt im allgemeinen 0 bis  $60^\circ\text{C}$ , bevorzugt 10 bis  $50^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt 15 bis  $40^\circ\text{C}$ .

Arbeitsphasen sind bevorzugt  $S_C^*$ -,  $S_I^*$ -,  $S_F^*$ -,  $S_J^*$ - oder  $S_G^*$ -Phasen, vorzugsweise  $S_C^*$ -,  $S_I^*$ - oder  $S_F^*$ -Phasen, besonders bevorzugt die  $S_C^*$ -Phase.

Der im Flüssigkristalldisplay eingesetzte geeignete smektische, optisch aktive (ferroelektrische) Flüssigkristall (FLC) kann sowohl aus einer Mischung niedermolekularer Verbindungen als auch aus einer einzigen Substanz bestehen.

- 5 Im Falle von Mischungen enthält eine nicht optisch aktive Basismischung, vorzugsweise in einem Anteil von > 50 Gew.-%, einen oder mehrere optisch aktive Verbindungen (Dotierstoffe). Ist der Flüssigkristall eine einzelne Verbindung, so muß diese selbst optisch aktiv sein. Der FLC weist im allgemeinen eine Spontanpolarisation von 0,1 bis 100 nC/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 1 bis 60 nC/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 2 bis 40 nC/cm<sup>2</sup> auf.

- Die Flüssigkristalmischung enthält im allgemeinen 1 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 Komponenten. Die Komponenten des Flüssigkristalls werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischer und/oder nematischer und/oder cholesterischer Phase. Dazu gehören:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie in WO 86/06401 und US 4,874,542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie in EP-A 0 578 054 beschrieben,
- 15 - Siliziumverbindungen, wie in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3; Liq. Cryst. 1987, 2, 63; Liq. Cryst. 1989, S. 153 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- 20 - Thiadiazole, wie in EP-A 0 309 S14 beschrieben,
- Biphenyle, wie in EP-A 207 712 oder Adv. Cryst. Res. Appl. (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,
- Phenylpyridine, wie in Ferroelectrics 1996, 180, 269 oder Liq. Cryst. 1993, 14, 1169 beschrieben,
- Benzanilide, wie in Liq. Cryst. 1987, 2, 757 oder Ferroelectrics 1984, 58, 81 beschrieben,
- Terphenyle, wie in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 195, 221; WO 89/02 425 oder Ferroelectrics 1991, 114, 207 beschrieben,
- 25 - 4-Cyanocyclohexyle, wie in Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1986, 16, V8 beschrieben,
- 5-Alkylthiophencarbonsäureester, wie in J. L. Butcher, Dissertation, Nottingham 1991 beschrieben,
- 1,2-Diphenylethane, wie in Liq. Cryst. 1991, 9, 253 beschrieben.

- 30 Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

- optisch aktive Phenylbenzoate, wie bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie in EP-A 0 263 437 und WO 93/13093 beschrieben,
- 35 - optisch aktive Oxiranester, wie in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie in EP-A 0 361 272 beschrieben,
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie in EP-A 0 355 561 beschrieben, und
- optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie in EP-A 0 237 007 und US 5,051,506 beschrieben.

40

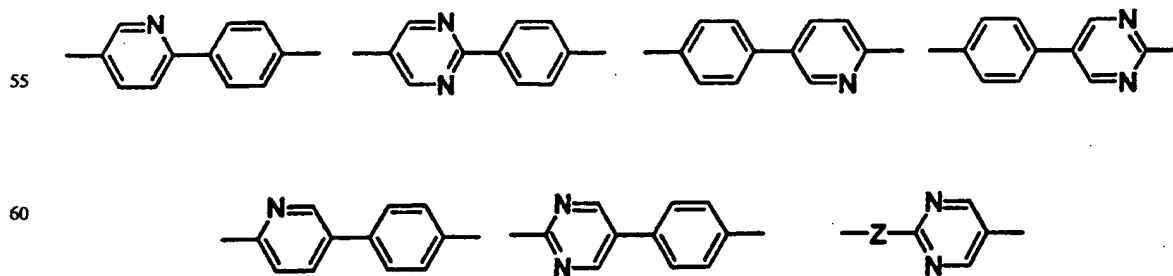
Bevorzugte Komponenten der Flüssigkristalmischung sind solche der Gruppen A bis P:

#### A. Phenylazaaryl-derivate der Formel (II)

- 45  $R^1-A^1-A^2-R^2$  (II)

worin

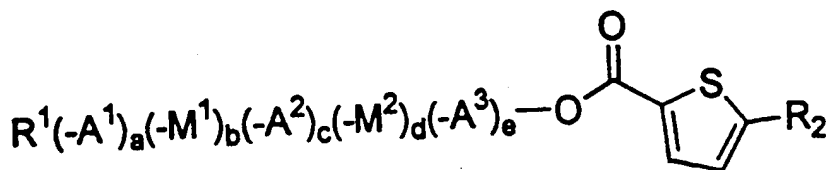
- $R^1$  und  $R^2$  jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-COO-, -CO-S-, -SCO-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,
- 50  $A^1$  bedeutet 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und  $A^2$



bedeutet,

- 65 wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet.

## B. 5-Alkylthiophencarbonsäureester der Formel (III)



(III)

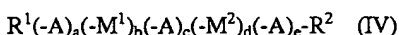
in der bedeuten:

$R^1, R^2$  geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$  Gruppen durch  $-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-CO-O-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können

$A^1, A^2, A^3$  sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch  $-CN$  und/oder  $-CH_3$  ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  
a, b, c, d, e null oder eins.

## C. Schiffsbasen der Formel (IV)



in der bedeuten

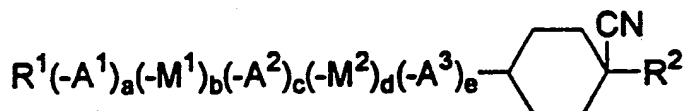
$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH=N-$  mit der Maßgabe daß mindesten eine der Gruppen gleich  $-CH=N-$  ist,

a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß  $a + c + e = 2$  oder 3 und  $b + d = 1$  oder 2 ist.

## D. 4-Cyanocyclohexyle der Formel (V)



(V)

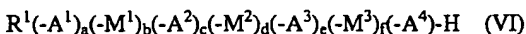
wobei bedeuten

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

$A^1, A^2, A^3$  sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch  $-CN$  und/oder  $-CH_3$  ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  
a, b, c, d, e null oder eins.

## E. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (VI)



worin bedeuten:

$R^1$ : geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$  oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

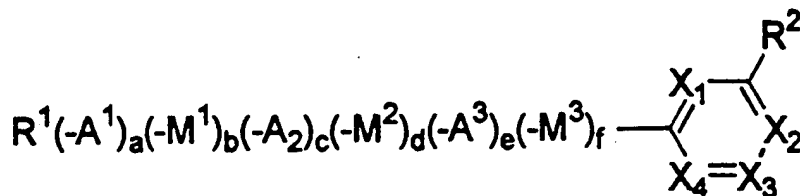
$A^1, A^2, A^3, A^4$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder



zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl,

$M^1, M^2, M^3$  gleich oder verschieden,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  
a, b, c, d, e, f null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist;

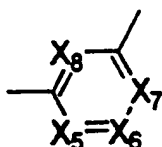
#### F. Metasubstituierte Verbindungen der Formel (VII)



#### (VII)

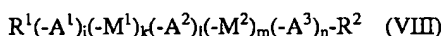
worin bedeuten:

- $\text{R}^1, \text{R}^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,  
 $\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch  $-\text{CN}$  und/oder  $-\text{CH}_3$  ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, und  $\text{A}^1$  auch



- $\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3$  gleich oder verschieden,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{CHR}$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  
 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3, \text{X}^4, \text{X}^5, \text{X}^6, \text{X}^7, \text{X}^8$  CH oder N, wobei die Zahl der N Atome in einem Sechsring 0, 1 oder 2 beträgt,  
a, b, c, d, e, f sind null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

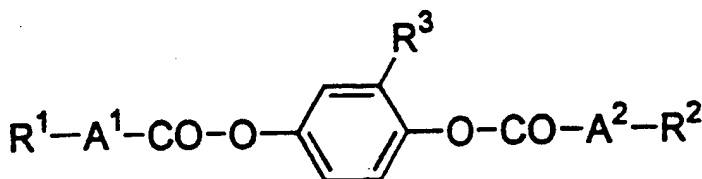
#### G. Siliziumverbindungen der Formel (VIII)



worin bedeuten:

- $\text{R}^1$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  oder  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,  
 $\text{R}^2$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$  oder  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$  ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine, nicht an Sauerstoff gebundene,  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  ersetzt ist,  
 $\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,  
 $\text{M}^1, \text{M}^2$  gleich oder verschieden  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ , i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß i + l + n = 2 oder 3 ist.

#### H. Hydrochinonderivate der Formel (IX),



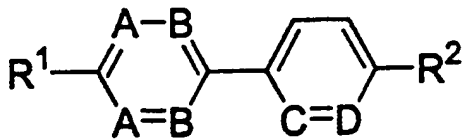
#### (IX)

wobei bedeuten

$R^1, R^2$ : gleich oder verschieden geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16 vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O-, ersetzt sein können,  $R^3$  - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ , oder - $\text{C}_2\text{H}_5$ , vorzugsweise - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ .

$A^1, A^2$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, vorzugsweise 1,4-Phenylen.

I. Pyridylpyrimidine der Formel (X),



(X)

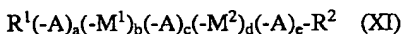
wobei bedeuten

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N,

wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersetzt sein können,

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können.

J. Phenylbenzoate der Formel (XI)



wobei bedeuten

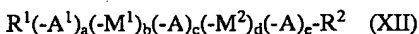
$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß  $a + c + e = 2$  oder 3 und  $b + d = 1$  oder 2 ist.

K. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (XII)



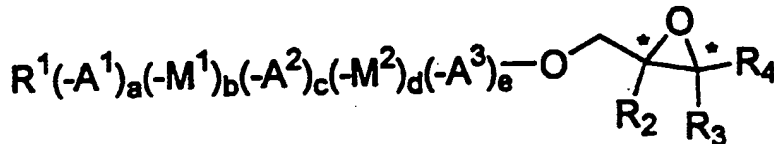
wobei bedeuten

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste  $R^1, R^2$  eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

A gleich 1,4-Phenylen,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung a, b, c, d, e sind null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus  $a + c + e = 2$  oder 3 und  $b + d = 1$  oder 2 ist.

L. Optisch aktive Oxiranether der Formel (XIII)



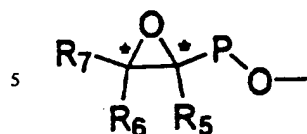
(XIII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben

\* ein chirales Zentrum

$R^1$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder - $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - ersetzt

sein können, oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe,



10  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  gleich oder verschieden, H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

P-CH<sub>2</sub>- oder -CO-

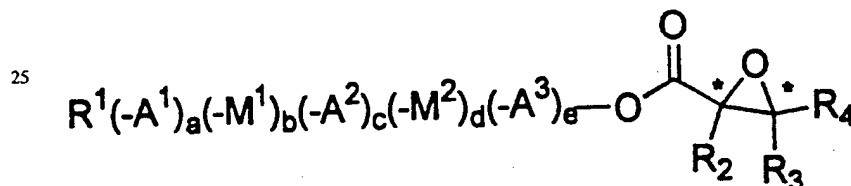
$A^1, A^2, A^3$  sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

15  $M^1, M^2$  gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

20 M. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XIV)



30 (XIV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben

35 \* ein chirales Zentrum

$R^1$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,

$R^2, R^3, R^4$  gleich oder verschieden, H oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

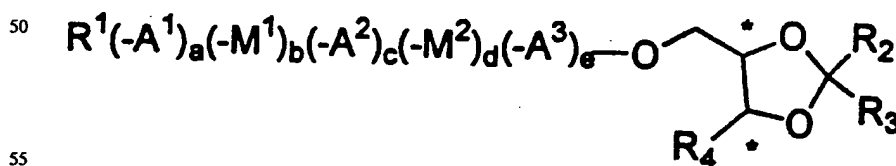
40  $A^1, A^2, A^3$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-,

45 a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

N. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XV)



55 (XV)

60 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben

\* ein chirales Zentrum

$R^1$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können,

65  $R^2, R^3, R^4$  gleich oder verschieden H, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei  $R^2$  und  $R^3$  zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- sein können,

$A^1, A^2, A^3$  gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome

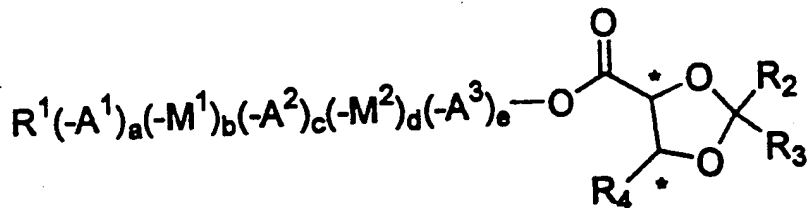
durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

O. Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XVI)



(XVI)

in der bedeuten:

R<sup>1</sup> geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, H oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10 C-Atomen, wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- sein können,

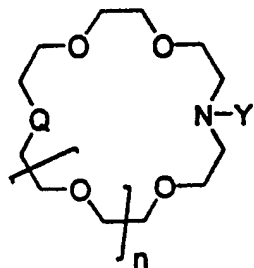
A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol 2,5-diyl,

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

P. Makrocyclische Verbindungen der Formel (XVII)



(XVII)

mit

n: 0, 1

Y: -CO-(t-Butyl), -CO-(Adamantyl)

Q: O, N-Y;

Die Herstellung der Flüssigkristallkomponenten erfolgt nach an sich bekannten dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart oder auch in den zitierten Schriften beschrieben werden.

Die Herstellung der Mischung erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Bevorzugt sind Mischungen, die mindestens eine Komponente aus den Gruppen A bis D enthalten.

Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere, vorzugsweise zwei bis elf Komponenten aus der Gruppe A und eine oder mehrere Komponenten aus den Gruppen B, C und/oder D, vorzugsweise eine bis sieben Komponenten aus den Gruppen B, C und/oder D.

Vorzugsweise enthalten die Mischungen 0,1 bis 79 Gew.-% an einer oder mehreren Komponenten der Gruppe A und 0,1 bis 67 Gew.-% an einer oder mehreren Komponenten aus den Gruppen B, C und/oder D.

Besonders bevorzugt enthalten die Mischungen 3 bis 67 Gew.-% an einer oder mehreren Komponenten der Gruppe A und 1 bis 57 Gew.-% an einer oder mehreren Komponenten aus den Gruppen B, C und/oder D.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die Mischungen 5 bis 53 Gew.-% an zwei bis neun Komponenten der Gruppe A und 1 bis 43 Gew.-% an eins bis fünf Komponenten aus den Gruppen B, C und/oder D.

Das erfindungsgemäß verwendete ferroelektrische Flüssigkristall (FLC)-Display enthält zwei Trägerplatten, diese

können aus Glas oder, wegen der Biegsamkeit vorzugsweise, Kunststoff bestehen oder auch jeweils eine aus Glas, die andere aus Kunststoff. Als Kunststoffe eignen sich, beispielsweise bekannte Kunststoffe wie Polyarylate, Polyethersulfone, Cycloolefin-Copolymere, Polyetherimide, Polycarbonat, Polystyrol, Polyester, Polymethylmetacrylate, sowie deren Copolymere oder Blends. Die Innenseite dieser Trägerplatten sind mit leitfähig transparenten Schichten, sowie Orientierungsschichten und möglicherweise weiteren Hilfsschichten, wie Isolationsschichten, versehen.

Es eignen sich übliche Orientierungsschichten, wie schrägbedampftes SiO oder Polymere, z. B. Polyimide, wie Nylon-6,6, die einem Reibungsschritt unterworfen wurden.

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1–3 µm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke, vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o. ä. kontaktiert werden. Das Display wird mit einer Spannung oder Spannungsimpulsen durch eine geeignete elektronische Schaltung angesteuert. Die Ansteuerung erfolgt im allgemeinen direkt oder als Multiplex-Ansteuerung (siehe z. B. Jean Dijon in Liquid Crystals, Application and Uses (Ed. B. Bahadur) Vol. 1, 1990, Chapter 13, pp. 305–360) oder T. Harada, M. Taguchi, K. Iwasa, M. Kai SID 85 Digest, 131 (1985). Der Elektrodenabstand beträgt im allgemeinen 1 bis 3 µm, vorzugsweise mindestens 1,5 µm, besonders bevorzugt mindestens 1,8 µm.

Die Herstellung des FLC-Displays für die erfindungsgemäße Chipkarte kann somit grundsätzlich bekannten Verfahren folgen, wie sie beispielsweise bei E. Lüder et al., 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109–112, beschrieben sind.

Zur Herstellung einer Chipkarte wird das FLC-Display in oder auf eine mit einem oder mehreren elektronischen Mikrochips versehenen Kunststoffkarte eingebettet bzw. aufgebracht.

Die Mikrochips enthalten die Programm- und/oder Speicherfunktionen, welche die gewünschte Funktion der Chipkarte gewährleisten. Solche Chips und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

Die Karte enthält zudem Mittel für einen Datenaustausch mit einem externen Schreib- und/oder Lesesystem, beispielsweise elektrisch leitende Kontakte oder eine "Antenne" in Form von Flachspulen.

Der Kartenkörper besteht im allgemeinen aus Kunststoff, vorzugsweise aus Polyvinylchlorid (PVC) oder Acryl-butadien-styrol-Copolymeren (ABS) oder Biopol® (ein biologisch abbaubarer Kunststoff, aus nachwachsenden Ressourcen, der Firma Monsanto, USA).

Die verwendeten Kunststoffkarten sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich (z. B. Gemplus, <http://www.gemplus.fr>).

Übliche technische Spezifikationen für Erfindungsgemäße Chip- oder Smartkarten finden sich beispielsweise in: ICC-Card Specification for Payment Systems, Fassung 3 (1996) und der darin zitierten Literatur, insbesondere:

- Europay, MasterCard, and Visa (EMV): June 30, 1996 Integrated Circuit Card Application Specification for Payment Systems
- ISO/IEC 7813 : 1990 Identification cards – Financial transaction cards
- ISO 7816 : 1987 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 1: Physical characteristics
- ISO 7816-2: 1988 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 2: Dimensions and location of contacts
- ISO/IEC 7816-3: 1989 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3: Electronic signals and transmission protocols
- ISO/IEC 7816-3: 1992 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3, Amendment 1: Protocol type T = 1, asynchronous halfduplex block transmission protocol
- ISO/IEC 7816-3: 1994 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 3, Amendment 2: Protocol type selection (Draft International Standard) ISO/IEC 7816-4: 1995 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 4, Inter-industry commands for interchange
- ISO/IEC 7816-5: 1994 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 5: Numbering system and registration procedure for application identifiers
- ISO/IEC 7816-6: 1995 Identification cards – Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 6: Inter-industry data elements (Draft International Standard).

Die erfindungsgemäße Chipkarte eignet sich beispielsweise zur Zugangskontrolle, als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte, Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.

Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

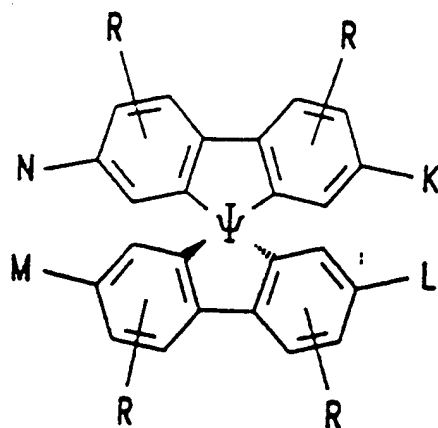
#### Patentansprüche

1. Chipkarte, enthaltend ein Flüssigkristalldisplay und zu dessen autarker Energieversorgung eine flächige photovoltaische Zelle.
2. Chipkarte nach Anspruch 1, wobei die photovoltaische Zelle eine farbstoffsensibilisierte elektrochemische photovoltaische Zelle ist.
3. Chipkarte nach Anspruch 2, wobei die photovoltaische Zelle eine Ladungstransportschicht, die ein Lochleitermaterial enthält, aufweist.
4. Chipkarte nach Anspruch 3, wobei das Lochleitermaterial ein amorpher Feststoff ist.
5. Chipkarte nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Spannungsabfall über die Ladungstransportschicht nicht mehr als

500 mV beträgt.

6. Chipkarte nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei als Lochleitermaterial eine oder mehrere Spiro- oder Heterospiroverbindungen eingesetzt werden.

7. Chipkarte nach Anspruch 6, wobei als Spiro- oder Heterospiroverbindung Spirobifluozenderivate der allgemeinen Formel (I),

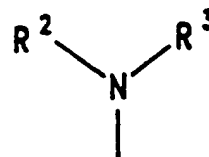
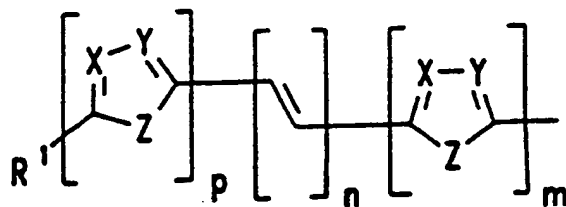
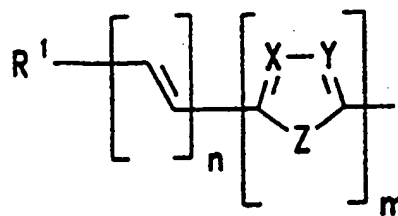
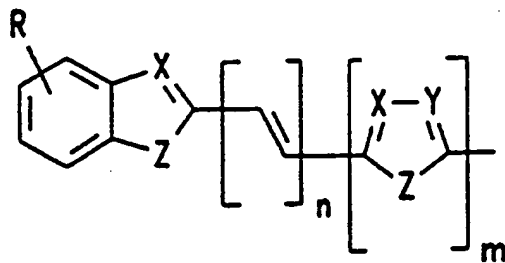
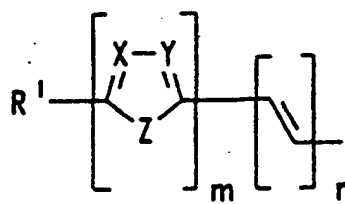
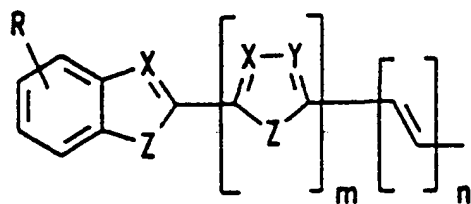


(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

ψ ist C, Si, vorzugsweise C,

K, L, M, N sind gleich oder verschieden



R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, N haben oder ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen, -CN, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -Ar oder -O-Ar;

Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, 9-Anthryl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann:

m, n, p sind jeweils unabhängig 0, 1, 2 oder 3;

X, Y sind gleich oder verschieden CR oder Stickstoff;

Z ist -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, CR<sup>1</sup>R<sup>4</sup>-, -CH=CH-, -CH=N-;

R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben;

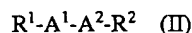
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 A-Atomen, -Ar, 3-Methylphenyl, verwendet werden.

8. Chipkarte nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei die photovoltaische Zelle (1) aufgebaut ist aus

- einem leitenden, lichtdurchlässigen Träger (11),
- einer auf dem Träger (11) aufgetragenen Schicht (12) aus einem nanoporösen Metalloxid-Halbleiter mit einer Bandlücke von mindestens 3 eV,
- einer auf der Halbleiterschicht (12) aufgetragenen Chromophorschicht (13),
- einer auf der Chromophorschicht (13) aufgetragenen Ladungstransportschicht (14), enthaltend ein Lochleitmaterial,
- einer auf die Ladungstransportschicht (14) aufgetragenen Gegenelektrode (15), und
- gegebenenfalls die photovoltaische Zelle nach oben und unten begrenzenden Schichten (16) und (17) aus einem elektrisch isolierenden Material.

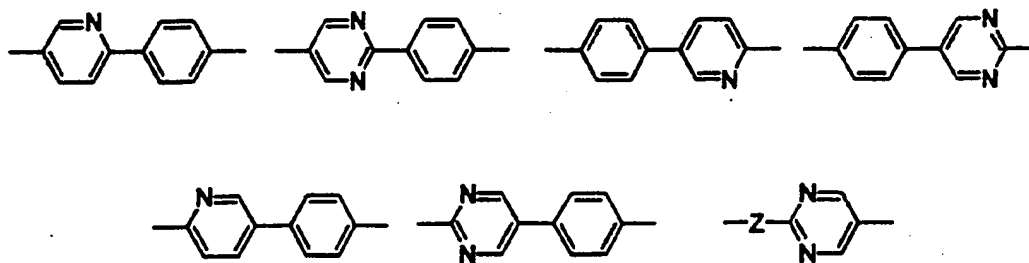
9. Chipkarte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Flüssigkristalldisplay eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung enthält, welche mindestens eine Verbindung aus den Gruppen A bis D enthält:

A. Phenylazaarylderivate der Formel (II),



worin

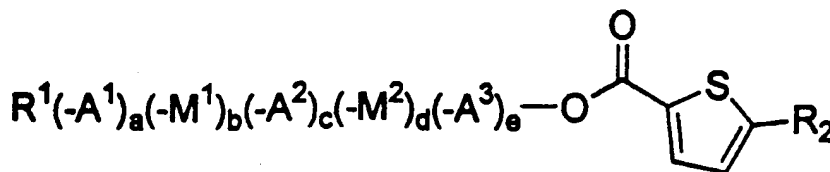
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CHHalogen-, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können, A<sup>1</sup> bedeutet 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und A<sup>2</sup>



bedeutet,

wobei Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet.

B. 5-Alkylthiophencarbonsäureester der Formel (III)



(III)

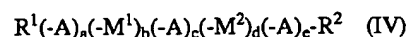
in der bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte -CH<sub>2</sub> Gruppen durch -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH<sub>3</sub> ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-Diyl, M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> gleich oder verschieden, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=N-,

a, b, c, d, e null oder eins.

C. Schiffische Basen der Formel (IV)



in der bedeuten

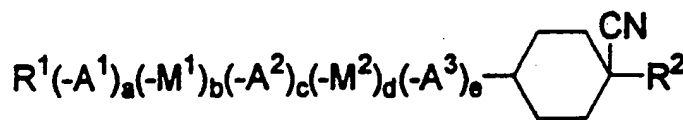
$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH=N-$  mit der Maßgabe daß mindestens eine der Gruppen gleich  $-CH=N-$  ist,

a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß  $a + c + e = 2$  oder 3 und  $b + d = 1$  oder 2 ist.

D. 4-Dyanocyclohexyle der Formel (V)



(M)

wobei bedeuten

$R^1, R^2$  gleich oder verschieden, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-O-CO-O-$  ersetzt sein können, und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

$A^1, A^2, A^3$  sind gleich oder verschieden, 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch  $-CN$  und/oder  $-CH_3$  ersetzt sein können, (1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl,

$M^1, M^2$  gleich oder verschieden,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=N-$ ,

a, b, c, d, e null oder eins.

10. Chipkarte nach Anspruch 9, wobei die Flüssigkristallmischung 5 bis 53 Gew.-% an 2 bis 9 Verbindungen aus der Gruppe A und 1 bis 43 Gew.-% an 1 bis 5 Verbindungen aus den Gruppen B, C und D enthält.

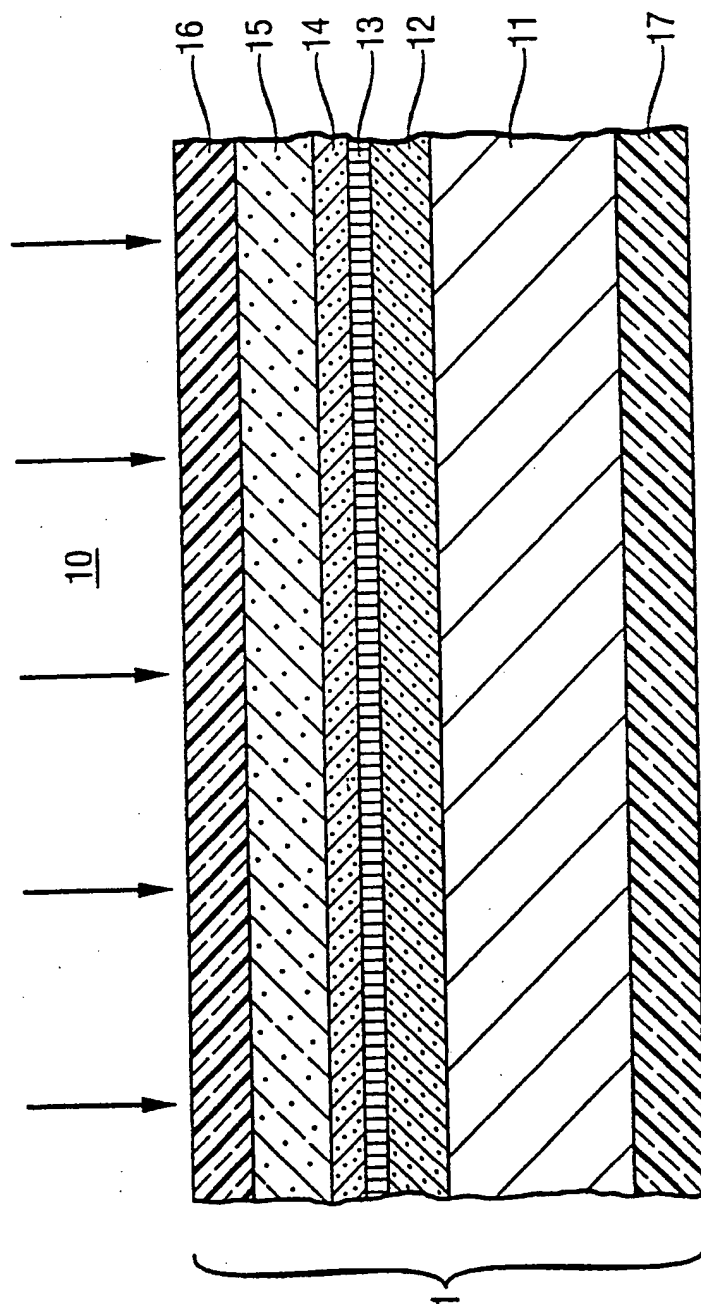
11. Verwendung einer photovoltaischen Zelle, wie sie in Anspruch 8 definiert ist, in einer Chipkarte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und 9 und 10.

12. Verwendung von Spirobifluorenderivaten der allgemeinen Formel (I), wie sie in Anspruch 7 definiert sind, in Chipkarten gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6 und 8 bis 10.

13. Verwendung einer ferroelektrischen Flüssigkristallmischung, wie sie in Anspruch 9 definiert ist, für Flüssigkristalldisplays von Chipkarten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen





**Fig. 1**